

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-018017

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C23C 8/02

C23C 8/22

(21)Application number : 08-174994

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 04.07.1996

(72)Inventor : KITANO KENZO

AOKI KANJI

SHIRAHATA TOMOMI

YOKOYAMA TOSHIKO

**(54) TREATMENT FOR CARBURIZING AUSTENITIC METAL AND AUSTENITIC METAL PRODUCT OBTAINED THEREBY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the hardness of a surface layer of an austenitic metal without accompanying reduction in the hardness of the core part therein by specifying the temp. at the time of carburizing treatment in an austenitic metal, allowing carbon atoms to infiltrate to be solid soluted therein and forming a carbon concentrated layer on the surface layer.

**SOLUTION:** As for the method for subjecting an austenitic metal to carburizing treatment, prior to the carburizing treatment, the austenitic metal is held under heating in a chlorine gas atmosphere, next, its temp. at the time of the carburizing treatment is set to 400 to 700° C, and the carburizing treatment is executed, by which carbon atoms are allowed to infiltrate to be solid soluted therein to form a carbon concentrated layer on the surface layer of the austenitic metal. The surface layer to a depth of 10 to 50 $\mu$ m from the surface is formed into the carbon concentrated layer by the infiltration of the carbon atoms, and its hardness is regulated to 700 to 1100Hv by Vickers. The carbon concentrated layer is formed of austenitic phases free from the presence of chromium carbides by allowing the carbon atoms to infiltrate to be solid soluted in the spaces between the lattice atoms of the base metal.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-18017

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 8/02			C 2 3 C 8/02	
8/22			8/22	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-174994

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月 4 日

(71) 出願人 000126115

大同ほくさん株式会社

北海道札幌市中央区北 3 条西 1 丁目 2 番地

(72) 発明者 北野 憲三

兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(72) 発明者 青木 寛治

兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(72) 発明者 白幡 知巳

兵庫県尼崎市中浜町 1 番 8 号 大同ほくさん株式会社尼崎工場内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系金属に対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品

(57) 【要約】

【課題】 オーステナイト系金属の芯部硬度の低下を伴うことなく表面層の硬度を大幅に向上させ、さらに、オーステナイト系金属自体の優れた耐食性が全く失われず、場合によっては母材以上の耐食性を有する表面層を形成することのできるオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品を提供する。

【解決手段】 浸炭処理に先立って、塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を 400～700℃の温度に設定して浸炭処理することにより炭素原子を侵入固溶させ、オーステナイト系金属の表面層に炭素濃化層を形成するようにした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 浸炭処理に先立って、塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400～700℃の温度に設定して浸炭処理することにより炭素原子を侵入固溶させ、オーステナイト系金属の表面層に炭素濃化層を形成することを特徴とするオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項2】 浸炭処理の際の温度が、400～500℃に設定されている請求項1記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項3】 塩素系ガス雰囲気下における上記加熱が、オーステナイト系金属を200～400℃の温度範囲にして行われる請求項1または2記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項4】 オーステナイト系金属が、オーステナイト系ステンレスである請求項1～3のいずれか一項に記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項5】 オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを含有する安定形オーステナイト系ステンレスである請求項4記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項6】 母材がオーステナイト系金属からなり、表面から10～50μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって炭素濃化層に形成され、この炭素濃化層の硬度がマイクロビッカース硬度でHv700～1100に形成され、上記炭素濃化層が、母材の格子原子の間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されていることを特徴とするオーステナイト系金属製品。

【請求項7】 炭素濃化層の表面炭素濃度が、1.2～2.6重量%である請求項6記載のオーステナイト系金属製品。

【請求項8】 オーステナイト系金属が、オーステナイト系ステンレスである請求項6または7記載のオーステナイト系金属製品。

【請求項9】 オーステナイト系ステンレスが、モリブデンを含有する安定形オーステナイト系ステンレスである請求項8記載のオーステナイト系金属製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常温でオーステナイト相を呈するオーステナイト金属に対して、表面に炭素濃化層を形成させ、母材と同等以上の耐食性を得ながら、耐摩耗性や耐焼付性等の表面剛性を備えた表面硬化層を得るオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】オーステナイト系金属、特にその代表であるオーステナイト系ステンレスは、高耐食性を有する

うえ、光輝性に富んだ外観で高い装飾性を有するため、工業製品だけでなく民生用品にまでその用途を拡大しつつある。そして、上記オーステナイト系ステンレスは、食品機械や化学プラント、原子力分野、電子工業等の主要産業分野において、ファスナー類やバック類、シャフト、ノズル、インペラー、ベローズ、金型等多様な機械部品に適用されている。

【0003】上記のようなオーステナイト系ステンレス等のオーステナイト系金属は、一般の炭素鋼材料とは異なり、熱処理による材料強度の向上が困難である。このため、従来から、オーステナイト系金属の材料強化は、最終製品に仕上げるまでの中間加工過程での加工硬化に依存している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のようなオーステナイト系金属の加工硬化による強度アップには一定の限界がある。一方、耐摩耗性等、機械部品として要求される表面剛性は、加工硬化のみでは不十分な場合が多い。そこで、従来から、オーステナイト系金属部品に特に耐摩耗性等が要求される場合には、硬質クロムメッキやPVD (physical vapor deposition) 等の皮膜コーティング処理、あるいは、窒化処理のような浸透硬化処理が行われている。

【0005】しかしながら、上記皮膜コーティング処理は、一般に皮膜の安定性が悪いために剥離しやすく、膜厚が薄いうえに処理コストも高いという問題がある。また、上記窒化処理は、低コストで高い表面剛性を得ることができるが、肝心の耐食性の低下が激しいという問題がある。このような窒化による耐食性の低下は、オーステナイト系ステンレス等のオーステナイト系金属の耐食性をつかさどる元素であるクロムが、窒素原子との親和力が大きいために窒化クロムとなって消費されるからであると考えられている。

【0006】一方、他の浸透硬化処理として、炭素を金属組織中に浸透させる浸炭処理もあり、一般に中低炭素鋼等に対して行われている。ところが、従来の浸炭処理は、鋼のA<sub>1</sub>変態点である略700℃を超える温度で処理が行われるため、被処理物が上記のような高温で長時間保持されることになる。したがって、浸炭処理をオーステナイト系金属製品に適用しようとすると、表面は炭素の浸透で硬化するものの、せっかく中間加工で加工硬化した芯部の硬度が低下して製品自体の強度が低くなる。そのうえ、炭素の浸透により表面部の耐食性が劣化するという問題がある。これらの問題から、現在までのところオーステナイト系金属に対して浸炭処理が適用されることはなかったのが実情である。

【0007】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、オーステナイト系金属の芯部硬度の低下を伴うことなく表面層の硬度を大幅に向上させ、さらに、オーステナイト系金属自体の優れた耐食性が全く失われず、

場合によっては母材以上の耐食性を有する表面層を形成することのできるオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品の提供をその目的とする。

【0008】

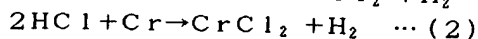
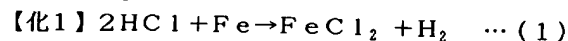
【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法は、浸炭処理に先立って、塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400～700℃の温度に設定して浸炭処理することにより炭素原子を侵入固溶させ、オーステナイト系金属の表面層に炭素濃化層を形成することを要旨とする。

【0009】また、本発明のオーステナイト系金属製品は、母材がオーステナイト系金属からなり、表面から10～50μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって炭素濃化層に形成され、この炭素濃化層の硬度がマイクロビッカース硬度でHv700～1100に形成され、上記炭素濃化層が、母材の格子原子の間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されていることを要旨とする。

【0010】本発明者らは、オーステナイト系金属に対する表面硬度を向上させるため、一連の研究を重ねる過程で、浸炭処理に際し、例えば塩化水素ガス(HCl)に代表される塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持すると、オーステナイト系金属に対し、鋼のA<sub>1</sub>変態点以下の温度での浸炭処理が可能になるのではないかと着想し、これに基づき一連の研究を重ねた。そして、上記着想のように、浸炭処理に先立って、塩素系ガスで処理することにより、700℃以下の低温で浸炭できることを見いだした。そして、このようにすることにより、表面から10～50μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化した炭素濃化層に形成され、この炭素濃化層の硬度がマイクロビッカース硬度でHv700～1100に形成され、上記炭素濃化層が、母材の格子間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されているオーステナイト系金属製品が得られることを見だし、本発明に到達した。

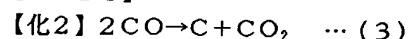
【0011】すなわち、オーステナイト系金属を塩素系ガス雰囲気下で加熱状態で保持すると、オーステナイト系金属表面に形成されている不動態皮膜が破壊され、700℃以下、さらには500℃以下の低温領域での浸炭が可能となるのである。塩素系ガス(例えばHCl)は、下記の式(1)、(2)に示すように、オーステナイト系金属の表面基地と反応して塩化物皮膜を形成し、同時に基地直上の不動態皮膜も破壊する。

【0012】



【0013】ついで、COを含む浸炭性ガス雰囲気下で浸炭処理することにより、下記の式(3)に示すいわゆるブドアー反応により、炭素(C)がワーク表面に析出し、オーステナイト系金属の母材に拡散して格子原子の間に侵入固溶し、表面に炭素濃化層が形成される。このようにして得られたオーステナイト系金属製品は、表面層に形成された炭素濃化層が硬質で、しかもオーステナイト系金属自体の有する耐食性がほとんど損なわれないうばかりか、場合によっては母材以上の高度の耐食性を発揮する。

【0014】



【0015】ここで、本発明において、クロム炭化物が存在しないオーステナイト相とは、金属材料の結晶構造解析に一般に使用されるX線回折計(X-Ray Diffraction meter)によって、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>等の結晶質のクロム炭化物が確認できないオーステナイト相をいう。すなわち、オーステナイト系金属の基相であるオーステナイト相(γ相)は、その結晶構造が面心立方格子で格子定数がa=3.59Åであることから、X線回折により特定の回折ピークが得られる。これに対し、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は、同じ面心立方格子であっても、格子定数がa=10.6Åであり、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>は、三方晶で格子定数がa=14.0Å、c=4.53Åであり、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>は、斜方晶で格子定数がa=5.53Å、b=2.821Å、c=11.49Åである。このように、これらのクロム炭化物は、上記オーステナイト相とは結晶構造や格子定数が異なるため、上記オーステナイト相で得られるX線回折ピークとは異なるX線回折ピークを生じる。したがって、炭素濃化層にクロム炭化物が存在すると、X線回折によってオーステナイト相単相の場合には見られないクロム炭化物のX線回折ピークが現出することになる。一方、本発明における炭素濃化層は、母材の格子原子の間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されている。また、上記炭素原子の侵入固溶によっては、クロム炭化物だけでなく、他の鉄系の炭化物も形成されない。このため、X線回折によってもクロム炭化物等の炭化物のX線回折ピークが現れないのである。また、上記クロム炭化物および他の鉄系炭化物とは、通常、粒径が0.1～5μmの粒状のものをいうが、これより微細なクロム炭化物等の炭化物であれば、炭素濃化層中に含有されていたとしても表面硬度や耐食性の向上等の効果には支障がなく、X線回折によってもクロム炭化物等の炭化物のX線回折ピークは現れない。すなわち、本発明においてクロム炭化物が存在しないオーステナイト相とは、粒径が0.1μm以下の超微細なクロム炭化物等の炭化物が含有されたものを含むものとする。

【0016】また、上記炭素濃化層は、炭素原子の侵入

固溶により、母相のオーステナイト相の格子が等方に歪み膨張し、この歪みによって硬化するが、本発明のオーステナイト系金属製品において、上記炭素濃化層中の表面炭素濃度を、1.2~2.6重量%にした場合には、上記歪みがより大きくなり、表面硬度が一層向上する。

【0017】また、本発明のオーステナイト系金属製品において、オーステナイト系金属製品を構成するオーステナイト系ステンレスの材質が、モリブデンを含有する安定型オーステナイト系ステンレスである場合には、モリブデンの耐食性向上作用により、浸炭処理によって形成される炭素濃化層の耐食性が一層良好になるという効果が得られるようになる。

【0018】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0019】本発明では、浸炭処理に先立って、塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を400~700℃の温度に設定して浸炭処理することにより、オーステナイト系金属の表面層に炭素濃化層を形成させる。

【0020】オーステナイト系金属としては、まず、その代表であるオーステナイト系ステンレスがあげられ、その汎用鋼種であるSUS304系、SUS316系等の18-8系ステンレス、およびそれらを中心とした数多くの改良鋼種があげられる。また、上記汎用鋼種以上の多量のニッケル、クロム、モリブデン等を含むSUS309、SUS310、SUS384や、ニッケルをマンガンで置換した非磁性型のオーステナイト系金属もあげられる。さらに、耐熱鋼であるインコイ800やインコネル601、ハステロイ等のニッケル基合金材料も含まれる。このように、本発明においてオーステナイト系金属とは、常温で実質的（実質的とは、60体積%以上がオーステナイト相を呈していることをいう）に、オーステナイト相を呈する全ての金属を含むものである。

【0021】本発明において、母材となる上記オーステナイト系金属は、中間加工過程で誘起マルテンサイトが生成されていないことが望ましい。この点は、磁性をどの程度示すかによって比較的簡単に判別できる。また、オーステナイト系金属の母材組織中にフェライト相が生成した場合には、上記フェライト相には炭素がほとんど固溶されないため、浸炭による侵入炭素が母材中のクロムと結合してクロム炭化物となって局部的に析出し、母材のクロム固溶量の低下を招いて耐食性低下の原因となる。したがって、母材となる上記オーステナイト系金属は、フェライト相が生成していないことが望ましい。さらに、上記オーステナイト系金属としては、浸炭処理後の耐食性の観点から、SUS316系ステンレス等のモリブデンを含有する安定型オーステナイト系ステンレスが最も好ましい。その理由は、含有元素であるモリブデンが耐食性を向上させるうえで極めて有用だからであ

る。上記安定型オーステナイト系ステンレスのモリブデンの含有量としては、耐食性の向上と経済性との兼ね合いから、1.5~6重量%程度のものが好適である。また、その中でも、SUS316系ステンレスであれば、同じ18-8系ステンレスであるSUS304系ステンレス等に比べてオーステナイト相が安定で耐食性がよくなるうえ、汎用鋼種で容易に入手できるため、一層好適に用いられる。

【0022】塩素系ガスとしては、ガス状のHCl（塩化水素）、液状のCH<sub>2</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Cl等をガス状にしたもの、固体状のNH<sub>4</sub>Cl、FeCl<sub>2</sub>等をガス状にしたもの等が使用できる。また、これら以外にも、分子内にClを含む他の塩素化合物をガス状にしたものも用いることができる。また、このような塩素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させたCl<sub>2</sub>ガスや、あらかじめつくられたCl<sub>2</sub>ガスも上記塩素系ガスとして用いることができる。そして、特に、これらのなかでも、操作性や取扱い性の良さという観点から、常温でガス状のHClが最も優れている。そして、上記塩素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は、N<sub>2</sub>ガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このときの、HClガスのN<sub>2</sub>ガス等に対する希釈度（濃度）は、処理効率と炉材の消耗の防止との兼ね合いから、1~20体積%程度が適切であり、3~10体積%であればさらに好ましい。

【0023】上記塩素系ガスでの処理の際、過剰の塩素系ガスを導入することは、塩素系ガスでの処理によって母材等の表面に形成されるFeCl<sub>2</sub>やCrCl<sub>2</sub>等の塩化物の蒸気圧が高いことから炉材の消耗を早め、排ガス処理装置の負荷も増大するため、避けるべきであり、1~5g/m<sup>3</sup>が適当である。また、同様に、炉材の消耗を防止するため、塩素系ガスでの処理温度を200~400℃、好ましくは250~350℃に設定するのが好ましい。上記オーステナイト系金属の塩素系ガス雰囲気中での保持時間は、通常5分~20分程度に設定される。オーステナイト系金属をこのような塩素系ガス雰囲気中で処理することにより、オーステナイト系金属の表面に形成された、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含む不動態皮膜が破壊され、FeCl<sub>2</sub>やCrCl<sub>2</sub>等の塩化物皮膜が形成される。この塩化物皮膜は、上記不動態皮膜に比べ、浸炭の際の炭素原子の浸透を容易にすると予想され、オーステナイト系金属の表面は、上記塩素系ガスでの処理によって炭素原子の浸透の容易な表面状態になるものと推測される。この塩素系ガスでの処理時に形成されたFeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CrCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub>等の塩化物皮膜は、浸炭処理時に浸炭用雰囲気ガス中のH<sub>2</sub>と反応してHClとなる。そして、このHClが排ガスパイプに導入され、そこに設置された乾式の排ガス処理装置において、CaCl<sub>2</sub>等に変換されて捕捉され、無害化される。

【0024】浸炭処理の際の温度は、炭素鋼の $A_1$  変態温度以下である $700^{\circ}\text{C}$ 以下で行う。さらに、表面剛性ととも、母材と同等以上の耐食性を得ようとする場合には、浸炭処理温度をさらに低くし、 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ に設定するのが好ましい。このように、浸炭処理を加工硬化したオーステナイト系金属の芯部の軟化・溶体化を起こさせない低温で行うのである。浸炭処理に用いる雰囲気ガスとしては、 $\text{CO} + \text{H}_2$  混合ガスからなる浸炭用ガスや、 $\text{RX}$ ガス等に代表される変成ガス( $\text{RX}$ ガスの成分は、 $\text{CO} : 23\text{体積}\% + \text{CO}_2 : 1\text{体積}\% + \text{H}_2 : 31\text{体積}\% + \text{H}_2\text{O} : 1\text{体積}\% + \text{残部} : \text{N}_2$ )等の浸炭用ガス等を用い、炉内を浸炭用ガス雰囲気にして行われる。そして、一般に、炭素原子の母材金属中への侵入は、拡散則に従うため、炭素濃化層の深さは、処理温度と処理時間とに依存する。一方、耐食性は、処理温度のみに依存する(低い方が耐食性が良好になる)ので、結局、要求される耐食性に応じた上限の処理温度で、必要な炭素濃化層深さを得られるような処理時間を設定して浸炭処理が行われる。

【0025】このように処理することにより、オーステナイト系金属の表面に炭素原子が侵入固溶した炭素濃化層が形成される。この炭素濃化層は、基相であるオーステナイト相中に、多量の炭素原子が侵入固溶して格子歪を起こした状態となっており、この格子歪みにより母材と比べて著しく硬度が向上する。しかも、上記炭素濃化層は、炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されているため、耐食性をつかさどる元素であるクロムが、クロム炭化物となって消費されるようなことがないため耐食性が低下することがない。そのうえ、浸炭処理条件の設定によっては、母材以上の耐食性を発揮する。

【0026】つぎに、本発明の浸炭処理方法をさらに具体的に説明する。

【0027】本発明の浸炭処理方法は、例えば、図1に示すような炉で実施することができる。図において、1は炉本体、2はヒータ、3はファン、4は被処理物が詰められた治具である。そして、5は塩素系ガス( $\text{HCl}$ )タンクであり、6は $\text{CO}$ ガスタンクである。また、7は $\text{N}_2$  ガスおよび $\text{H}_2$  ガスを導入する $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  ガス導入路であり、上記 $\text{HCl}$ ガス、 $\text{CO}$ ガス、 $\text{N}_2$ ガス、 $\text{H}_2$ ガスは、所定の混合比率に混合されて雰囲気ガス導入パイプ8から炉内に導入されるようになっている。また、9は真空ポンプ(図示せず)により炉内を真空引きする排気パイプであり、10は炉内の排ガスを排出する排ガスパイプである。この排ガスパイプ10には、排ガス中の $\text{HCl}$ を捕捉して無害化する排ガス処理装置(図示せず)が設けられている。上記炉において、炉本体1の内壁、ヒータ2、ファン3、治具4等の雰囲気ガスと接触する表面は、ニッケル基金属材料から形成されている。

【0028】上記炉を用いて、本発明の浸炭処理方法はつぎのようにして行われる。

【0029】まず、オーステナイト系金属からなるワーク(被処理物)を治具4に詰めて炉内に装入し、炉内雰囲気を $\text{N}_2$  ガスに置換して昇温し、炉温が $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ に達すると、 $\text{HCl}$ ガスを $\text{N}_2$  ガスに混合希釈した混合ガスを炉内へ導入する。上記 $\text{HCl}$ ガスは、48リットルの高圧容器に充填されたものを用いると便利である。 $\text{HCl}$ ガスの量は、ワークの表面積や炉内の雰囲気ガスと接触する部分の表面積に応じ、 $1\sim 5\text{ g/m}^3$ を導入する。このときの、 $\text{HCl}$ ガスの $\text{N}_2$  ガスに対する希釈度(濃度)は、 $1\sim 20\text{体積}\%$ 程度に設定される。この塩素系ガス雰囲気での加熱により、オーステナイト系金属の表面の不動態皮膜が破壊され、それと同時に塩化物皮膜が形成される。このときの、塩化物皮膜の形成反応が極めて速いため、塩素系ガス雰囲気での処理時間は、 $5\sim 10$ 分程度で充分である。

【0030】上記塩素系ガス雰囲気での処理が終わると、 $\text{N}_2$  ガスで炉内のパージを行いながら昇温し、浸炭性ガス、例えば、 $[\text{CO} : 11\text{体積}\% + \text{H}_2 : 15\text{体積}\% + \text{N}_2 : 72\text{体積}\% + \text{CO}_2 : 2\text{体積}\%]$ 混合ガス等を導入し、所定時間保持して浸炭処理を行うことにより、表面に炭素濃化層を形成させたのち取り出す。このときの浸炭処理条件としては、例えば、 $25\mu\text{m}$ 以上の炭素濃化層を形成し、この炭素濃化層がマイクロビッカース硬度で $\text{Hv}850$ 以上となり、しかも、上記炭素濃化層が母材以上の耐食性を有するものになるようにする場合には、 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ で10時間以上の浸炭処理を行う。

【0031】ここで、 $\text{SUS}316$ の圧延材を $480^{\circ}\text{C}$ で20時間浸炭処理して形成された炭素濃化層の炭素濃度測定結果の一例を、図2に示す。図2に示すとおり、炭素濃化層の表面炭素濃度は、 $2.4\text{重量}\%$ に達しており、芯部に向かって徐々に濃度低下する典型的な拡散支配パターンの濃度分布形状を示している。そして、この炭素濃化層の深さは、約 $35\mu\text{m}$ である。上記炭素濃化層の表面炭素濃度は、浸炭時の雰囲気ガスのカーボンポテンシャルに依存するため、上記表面炭素濃度の調整は、雰囲気ガスの混合比率等を変えることによって容易に行うことができる。

【0032】そして、浸炭処理後のワークの表面は、すすの付着と最表層部の酸化によって黒色化する。したがって、本来のオーステナイト系金属の金属光沢を得るためには、エメリーペーパー、バフ研磨、バレル研磨等の機械研磨を行うか、あるいは、 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ に加熱した $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 溶液等の酸に浸漬して表面洗浄を行うことにより上記黒色層を除去する。この酸による洗浄は、浸炭処理後のオーステナイト系金属の表面に不動態皮膜を再生させ、耐食性を強化するのに有効である。

【0033】図3は、市販の $\text{SUS}316$ 圧延材を45

0℃で20時間浸炭処理した場合の、硬化層の断面硬度分布測定の一例である。図3に示すように、表面硬度はビッカース硬度で約Hv920にまで達し、炭素濃化層（すなわち硬化層）の深さは、約28μmである。そして、芯部の硬度は約Hv250であり、加工硬化された圧延材の硬度を維持していることがわかる。また、図4は、市販のSUS316圧延材を480℃で20時間浸炭処理したのち、HF-HNO<sub>3</sub>溶液で酸洗い処理した後、JIS 0579に規定されている5重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中でアノード分極したときの、電位-電流密度（アノード分極曲線）の測定結果である。未処理材との比較において示している。図4に示すように、本発明品の不働態保持電流（不働態域での電流密度）は、未処理材のそれと略同一レベルであり、不働態化後の耐食性は同等程度であることがわかる。さらに、本発明品の自然電位は、未処理材と比べてやや貴（noble、図示の右側寄り）に位置し、しかも活性域でのピーク電流密度は未処理材よりも明らかに低い。このことから、本発明品の方が未処理材よりも不働態化しやすいことがわかる。すなわち、上記アノード分極曲線の測定結果から、本発明品の耐食性は、未処理材（すなわち母材）と同等以上であることが明らかである。このように、本発明の浸炭処理によって耐食性が向上する理由については、必ずしも明白ではないが、不働態皮膜直下に形成される高濃度カーボンバンドが不働態皮膜の耐食機能の強化をもたらしているものと考えられる。また、図5は市販のSUS316圧延材を450℃で20時間浸炭処理した場合の断面金属顕微鏡写真である。また、図6は市販のSUS304圧延材を450℃で20時間浸炭処理した場合の断面金属顕微鏡写真である。図5および図6からわかるとおり、SUS316材の浸炭処理品は、約32μmの炭素濃化層が形成され、SUS316材の浸炭処理品では、約25μmの炭素濃化層が形成されていることが観察できる。

#### 【0034】

【発明の効果】以上のように、本発明の浸炭処理方法は、浸炭処理に先立って、塩素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持するため、浸炭処理の際の温度を700℃以下の低温にすることができる。そして、オーステナイト系金属の表面に炭素原子が侵入固溶した炭素濃化層が形成される。この炭素濃化層は、基相であるオーステナイト相中に、多量の炭素原子が侵入固溶して格子歪を起こした状態となっており、この格子歪みにより母材と比べて著しく硬度が向上する。しかも、上記炭素濃化層は、炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されているため、耐食性をつかさどる元素であるクロムが、クロム炭化物となって消費されるようなことがないため、耐食性が低下することがない。そのうえ、場合によっては、母材以上の耐食性を発揮する。したがっ

て、加工硬化によって強化された芯部の強度低下を起させず、高い表面硬度を実現できる。しかも、オーステナイト系金属自体の有する耐食性、高加工性等を全く損なうことがないうえ、場合によっては、母材以上の高い耐食性も得ることができる。

【0035】このようにして得られたオーステナイト系金属製品は、表面から10～50μmの深さの表面層が炭素原子の浸入によって硬化して炭素濃化層に形成され、この炭素濃化層の硬度がマイクロビッカース硬度でHv700～1100に形成されている。しかも、上記炭素濃化層が、母材の格子原子の間に炭素原子が侵入固溶することによりクロム炭化物が存在しないオーステナイト相から形成されているため、耐食性が劣化しない。しかも、浸炭処理条件等によっては母材以上の耐食性を発揮する。しかも、加工硬化によって強化された芯部強度を低下させることなく、耐摩耗性や耐焼付性等に優れた高い表面剛性が得られる。このため、オーステナイト系金属製品のうち、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類や、一般産業分野において使用される、各種のシャフト類やインペラー、ベアリング、ばね類、バルブ部品等の機械部品類等、多様なオーステナイト系金属部品に適用することができる。

【0036】つぎに、実施例について説明する。

#### 【0037】

【実施例】市販のSUS316材（Cr：17.8重量%、Ni：11.5重量%、Mo2.5重量%、残部：Fe）と、SUS304材（Cr：19.0重量%、Ni：8.5重量%、残部：Fe）の圧延材板片（芯部硬度：SUS316材がHv245、SUS304材がHv220）を、複数個準備した。これらの板片を図1に示す炉（有効容積20リットル）に装入し、N<sub>2</sub> 雰囲気中で250℃まで加熱した。ついで、液化ガスとして充填された48リットルの圧力容器からHClガスを取り出し、N<sub>2</sub> ガスと混合させ、流量計（図示せず）を経由して12分間炉内に導入した。このときの、HClガスのN<sub>2</sub> ガスに対する希釈度（濃度）は、10体積%であり、混合ガスの流量は100リットル/時間であった。そして、12分間上記塩素系ガス雰囲気中で処理した後にバルブを閉じてHClの導入を止め、N<sub>2</sub> 雰囲気に戻して490℃まで昇温した。つぎに、〔CO：10体積%+H<sub>2</sub>：22体積%+N<sub>2</sub> 68体積%〕混合ガスを導入し、10時間保持して浸炭処理した後取り出した。取り出した両板片サンプルは、すすの付着等により黒色化していたので、エメリーペーパーで軽く表面を研磨した後、表面硬度および炭素濃化層の深さを測定した。その結果を下記の表1に示す。

#### 【0038】

#### 【表1】



	SUS316材	SUS304材
表面硬度	Hv920	Hv1140
炭素濃化層深さ	30 $\mu$ m	27 $\mu$ m

【0039】上記表1の結果からわかるとおり、SUS316材、SUS304材いずれの材料を用いた場合にも、高い表面硬度が得られ、数十 $\mu$ m深さの炭素濃化層が得られる。

【0040】さらに、上記両板片の一部を60℃に加温した5重量%HF-15重量%HNO<sub>3</sub>溶液に30分間浸漬して酸洗したのち取り出し、この酸洗後の両板片サンプルの表面硬度および炭素濃化層の深さを測定した。その結果を下記の表2に示す。

【0041】

【表2】

	SUS316材	SUS304材
表面硬度	Hv840	Hv740
炭素濃化層深さ	28 $\mu$ m	21 $\mu$ m

【0042】上記表2の結果からわかるとおり、酸洗後のSUS304材の板片サンプルでは、炭素濃化層深さ

がかなり減少していることがわかる。さらに、このサンプルをJIS Z 2371に基づく塩水噴霧試験を実施した。その結果、SUS316材は2000時間を超えても発錆がなかったが、SUS304材は、24時間経過後に斑点状の赤錆が現れた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸炭処理に用いる炉の構成図である。

【図2】炭素濃化層の炭素濃度測定結果を示すグラフ図である。

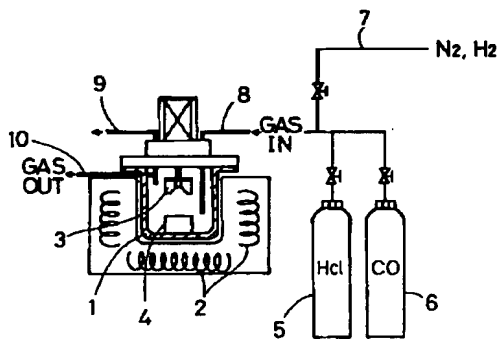
【図3】断面硬度分布の測定結果を示すグラフ図である。

【図4】アノード分極曲線の測定結果を示すグラフ図である。

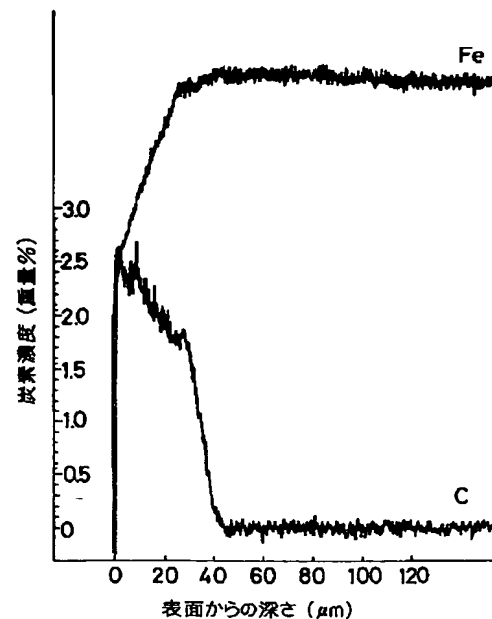
【図5】SUS316材の浸炭処理品の断面金属顕微鏡写真である。

【図6】SUS304材の浸炭処理品の断面金属顕微鏡写真である。

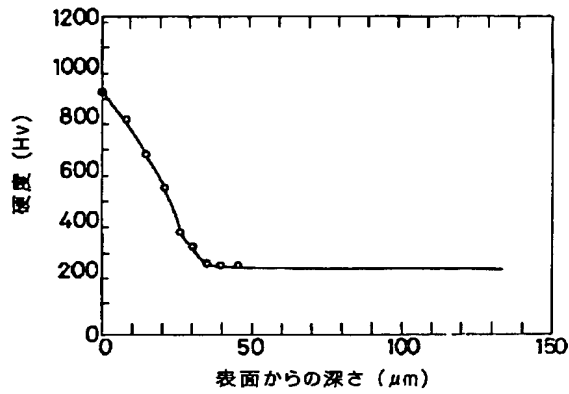
【図1】



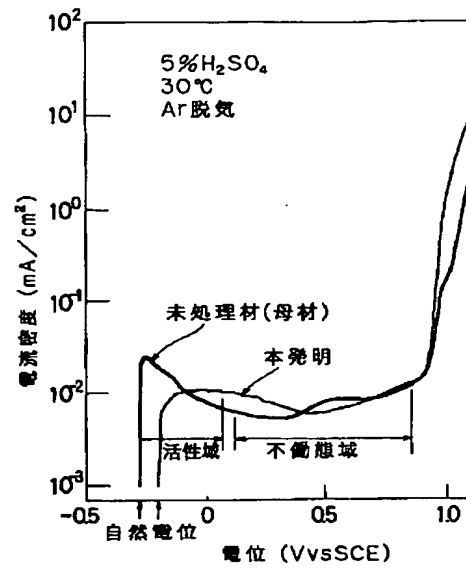
【図2】



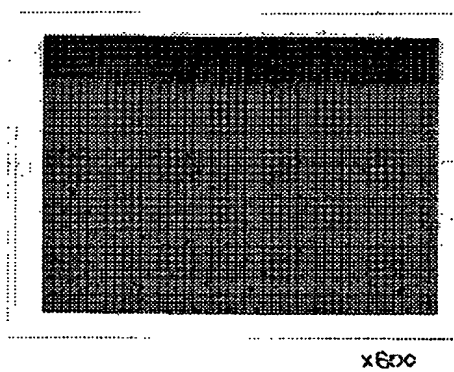
【図3】



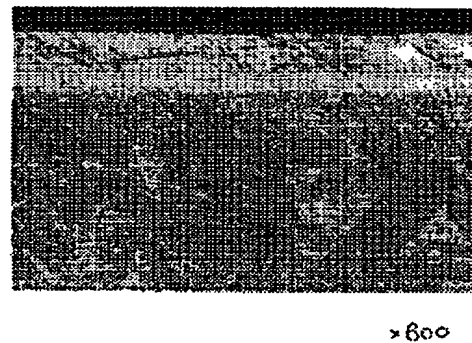
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成8年7月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

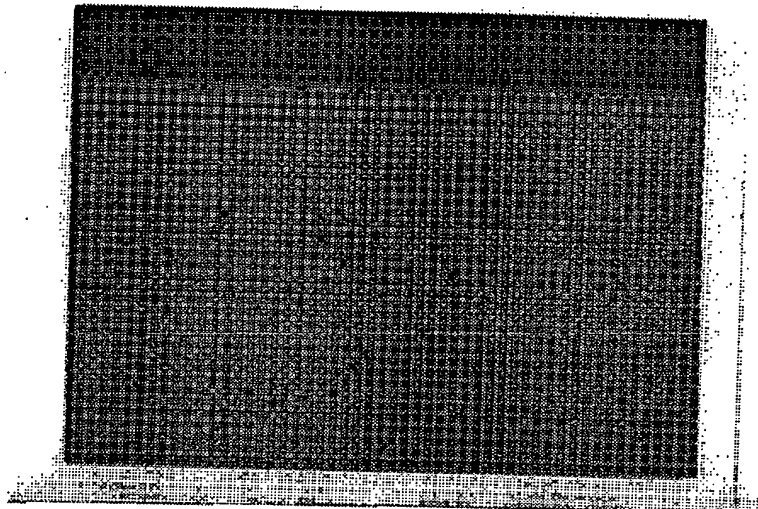
【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

図面代用写真

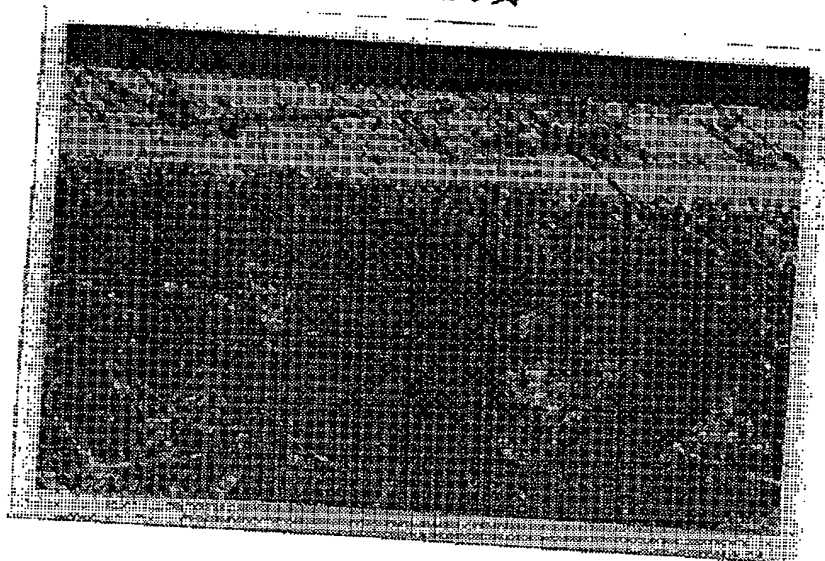


×600

【手続補正2】  
【補正対象書類名】図面  
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更  
【補正内容】  
【図6】

図面代用写真



×600

フロントページの続き

(72)発明者 横山 とし子  
兵庫県尼崎市中浜町1番8号 大同ほくさ  
ん株式会社尼崎工場内